

6. W1988-02

POLYESTER RESIN COMPOSITION

Patent number: JP6212065
Publication date: 1994-08-02
Inventor: SHIRAI YASUNORI; TERAJIMA YASUNORI; KURACHI YOSHIYA; YOSHIDA TOMOHIKO
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- international: C08G59/20; C08K7/02; C08L63/00; C08L67/02; C08G59/00; C08K7/00; C08L63/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08L67/02; C08G59/20; C08K7/02; C08L63/00
- european:
Application number: JP19930188206 19930729
Priority number(s): JP19930188206 19930729; JP19920294302 19921102

Report a data error here

Abstract of JP6212065

PURPOSE: To obtain the subject composition prepared by blending a specified epoxy resin and a fiber-reinforcing material with a polyester resin and capable of producing a molding excellent in heat resistance, mechanical properties and hydrolysis resistance without reducing fluidity or thermostability of the resin composition. **CONSTITUTION:** This resin composition is prepared by blending (C) 3 to 450 pts.wt. fiber-reinforcing material (preferably chopped strand of glass fiber) with 100 pts.wt. resin component composed of (A) 55 to 99.9wt.% polyester resin (preferably polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate) and (B) 0.1 to 45wt.% epoxy resin synthesized by glycidyl-etherification of a linear high-molecular cresol novolak, represented by the formula [R1 is CH3 bonded at ortho or para; (n) is number of repeating] and having ≤ 7000 number-average molecular weight. The component (B) is synthesized recommendably by polycondensating cresol with an aldehyde in the presence of an acid catalyst in a solvent such as benzyl ether and reacting an epihalohydrin with the resultant linear high-molecular cresol novolak.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-212065

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P C	8933-4 J		
C 0 8 G 59/20	N H Q	8416-4 J		
C 0 8 K 7/02	K K F	7242-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J X	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-188206
 (22) 出願日 平成5年(1993)7月29日
 (31) 優先権主張番号 特願平4-294302
 (32) 優先日 平4(1992)11月2日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 (72) 発明者 白井 安則
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 (72) 発明者 寺嵐 泰範
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 (72) 発明者 倉地 与志也
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 各種熱器具、電気・電子部品、自動車部品等の成形材料として、耐熱性、機械的特性および耐加水分解性に優れた成形品を得ることのできるポリエステル樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリエステル樹脂55～99.9重量%と、線状高分子量クレゾールノボラックをクリシジルエーテル化した数平均分子量が7000以下の特定のエポキシ樹脂0.1～4.5重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維強化材を3～450重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物。

1

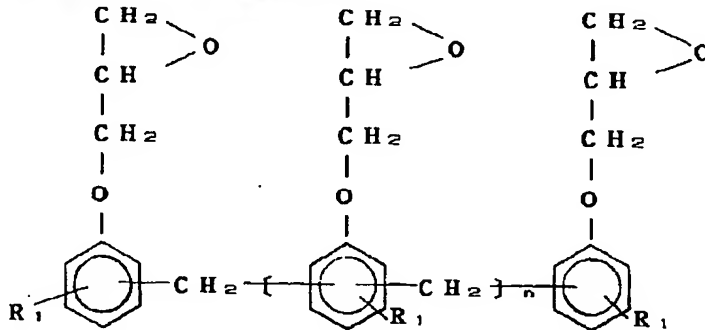
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂55～99.9重量%と、線状高分子量クレゾールノボラックをクリシジルエーテル化した次の一般式(1)で示される数平均分子量が7000以下のエポキシ樹脂0.1～45重量%とか*

*らなる樹脂成分100重量部に対して、繊維強化材を3～450重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物。

【化1】



(式中R₁は、オルソまたはパラ位に結合しているCH₃基であり、nは繰り返し数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種熱器具、電気・電子機械部品、自動車部品等の成形材料として用いられるポリエステル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐熱性、機械的特性および耐加水分解性に優れた成形品を提供できるポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】成形材料用ポリエステル樹脂組成物としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルが使用されている。さらに、これら芳香族ポリエステルの耐熱性あるいは機械的特性を向上させる目的で、特開平3-86753号公報に記載されているように、エポキシ樹脂で表面処理を行った強化材を配合させたり、特開平2-218738号公報に記載されているように、エポキシ樹脂を配合させたポリエステル樹脂組成物が提案されている。

【0003】このように、芳香族ポリエステルの耐熱性、機械的特性を向上させるために使用されるエポキシ樹脂としては、一般的に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造される1分子中に約2個のエポキシ基を有する、いわゆるビスフェノールA型エポキシ樹脂が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このよ

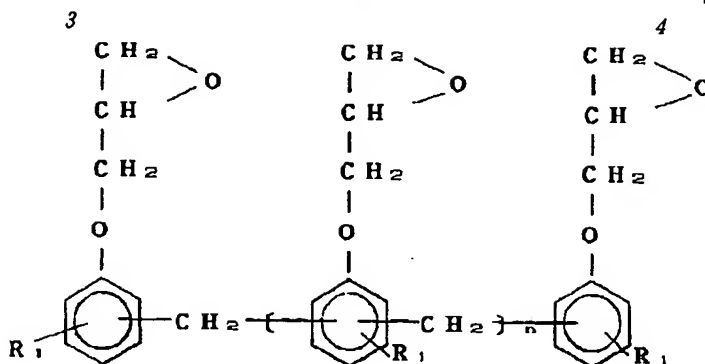
うなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、1分子中に2個程度のエポキシ基を有しているにすぎず、芳香族ポリエステル樹脂の耐熱性あるいは機械的特性の向上効果は十分なものではなかった。そこで、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基を増加させることが考えられるが、エポキシ基を単純に増加させたビスフェノールA型エポキシ樹脂では、ゲル化等を起こしやすく、樹脂組成物の流動性の低下や、熱安定性が不安定になったりするという問題点を有していた。本発明の目的は、樹脂組成物の流動性の低下や熱安定性を損なうことなく、耐熱性、機械的特性および耐加水分解性に優れた成形品を得ることのできるポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、このような現状に鑑み、ポリエステル樹脂に特定の線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂を配合することにて、耐熱性、機械的特性および耐加水分解性に優れた成形品を得られることを見出し、本発明に到達したものである。すなわち、本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂55～99.9重量%と、線状高分子量クレゾールノボラックをクリシジルエーテル化した次の一般式(1)で示される数平均分子量が7000以下のエポキシ樹脂0.1～45重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維強化材を3～450重量部を配合してなることを特徴とするものである。

【0006】

【化2】



【0007】(式中R₁は、オルソまたはパラ位に結合しているCH₃基であり、nは繰り返し数である。)

本発明のポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、ジオールあるいはそのエステル形成性誘導体とを主成分とするモノマーを、縮合反応することによって得られる重合体あるいは共重合体である。

【0008】本発明において、酸成分として使用される芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 4-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等が挙げられ、これらのエステル形成性誘導体としてはこれらのジアルキルエステル、ジアリールエステル等が挙げられる。また、本発明で使用するジオール成分としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の炭素数2~10の脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の分子量が400~6*

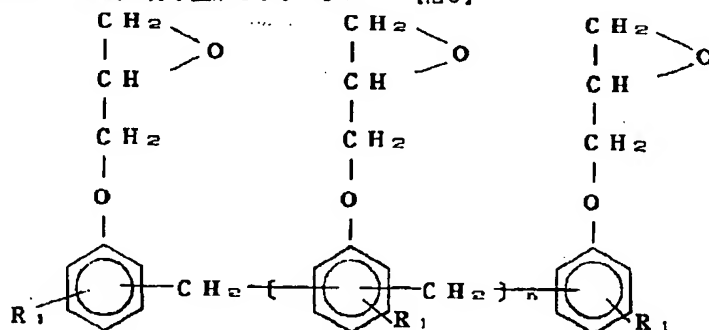
*000の長鎖グリコール等が挙げられる。

【0009】このような芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分から得られるポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等、あるいはこれらを主成分とする共重合体が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートが、適度の機械的強度を有し好ましい。

【0010】これらポリエステル樹脂は、フェノール/テトラクロロエタンの混合溶媒中(混合比は、重量比で1:1)、23℃の温度下での極限粘度が[η]が0.5~1.4であることが好ましい。これは、極限粘度が0.5未満では得られ得た成形品の強度が低下する傾向にあり、1.4を超えると成形時の流動性が低下し充填性が十分でなくなる恐れがあるためである。本発明で使用するエポキシ樹脂は、線状高分子量クレゾールノボラックをグリシジルエーテル化した次の一般式(1)で示されるエポキシ樹脂である。

【0011】

【化3】



【0012】(式中R₁は、オルソまたはパラ位に結合しているCH₃基であり、nは繰り返し数である。)

エポキシ樹脂の原料となる線状高分子量クレゾールノボラックは、クレゾールとアルデヒドとを、炭素数3~12の脂肪族アルコール、炭素数3~6のグリコールエー

テル、ベンジルエーテルおよび炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸の中から選ばれた溶媒中で、酸性触媒の存在下に重縮合させることによって製造できるものである。このようにして得られた高分子量の線状クレゾールノボラック樹脂にエピハロヒドリンを反応させて、グリシジル

エーテル化することによって、本発明で使用するエポキシ樹脂が得られる。

【0013】このようにして得られた線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂は、数平均分子量が7000以下のものである。これは、数平均分子量が7000を超えると、エポキシ樹脂の製造が困難となるためである。好ましくは、数平均分子量が500~7000の範囲であるエポキシ樹脂である。また、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、176~280の範囲であることが好ましい。

【0014】本発明のポリエステル樹脂組成物は、上記のポリエステル樹脂と線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂を含む樹脂成分と繊維状強化材からなるものである。樹脂成分は、ポリエステル樹脂を55~99.9重量%と、線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂を0.1~45重量%の配合量で配合される。これは、ポリエステル樹脂が99.9重量%を超えるか、線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂が0.1重量%未満では、得られた成形品の機械的特性および耐加水分解性の向上効果が認められないためである。また、ポリエステル樹脂が55重量%未満か、線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂が45重量%を超えると、材料の成形性および成形品の機械的特性が劣るためである。好ましくは、ポリエステル樹脂を80~99.5重量%と、線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂を20~0.5重量%の配合量で配合したものである。

【0015】本発明で使用する繊維状強化材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、シリコンカーバイド繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、金属繊維、耐熱性有機繊維等が挙げられる。具体的には、繊維径1~20 μ m、繊維長10mm以下のガラス繊維または炭素繊維のチョップドストランド、ガラス繊維ミルドファイバー、ピッチ系炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリイミド繊維、芳香族ポリアミドイミド繊維等が挙げられ、これらを単独または組み合わせ使用することができる。中でも、ガラス繊維のチョップドストランドが好ましい。

【0016】繊維状強化材は、ポリエステル樹脂と線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂からなる樹脂成分100重量部に対して、3~450重量部の範囲で配合される。これは、繊維状強化材の配合量が3重量部未満では、線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂の配合効果が得られないためであり、逆に450重量部を超えると成形時の流動加工性が低下するためである。

【0017】本発明においては、本発明の効果を損わない範囲内で、タルク、カオリン、マイカ、クレイ、ウォラストナイト、セリサイト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどのケイ酸塩、アルミナ、酸

化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、窒化ホウ素、炭化ケイ素などの粒子状の充填剤、シリカやステアリン酸塩などの滑剤や離型剤、紫外線吸収剤、カーボンブラックなどの顔料を含む着色料、ハロゲン化合物やリン化合物などの難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、帯電防止剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤および熱安定剤などの公知の添加剤を任意に添加してもよい。また、本発明の効果を損わない範囲内で、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ASA樹脂等の熱可塑性樹脂を配合してもよい。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1~8

固相粘度 $[\eta]$ 1.0のポリブチレンテレフタレート、数平均分子量が約1200、エポキシ当量が218の線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂および繊維径13 μ m、繊維長3mmのガラス繊維を表1に示した割合で配合し、V型ブレンダー中で5分間混合して均一化させた。得られた混合物を直径60mmのベント式溶融押出機に投入し、シリンダー温度250~290℃で押し出し、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。

【0019】得られたポリエステル樹脂組成物を、3オンス、直径32mmのスクリー式射出成形機を用いて、シリンダー温度250~270℃、金型温度80~130℃、成形サイクル40秒で試験片を成形した。この試験片を用いて、ASTMD638に準拠して引張強度、ASTM D790に準拠して曲げ強度、ASTM D648に準拠して荷重たわみ温度を測定し、その結果を表1に示した。また、上記試験片を使用して、試験片を120℃、2気圧の飽和水蒸気下で50時間ブレッシャーテスターテスト(PCT)を行った後、ASTM D638に準拠して引張強度を測定して、PCT前後の引張強度保持率(%)により耐加水分解性の測定を行い、その結果を表1に示した。

【0020】実施例9~11

固相粘度 $[\eta]$ 0.8のポリエチレンテレフタレート、数平均分子量が約1200、エポキシ当量が218の線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂および繊維径13 μ m、繊維長3mmのガラス繊維を表1に示した割合で配合し、実施例1~8と同様にしてポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物を、実施例1~8と同様の方法で引張強度、曲げ強度、荷重たわみ温度および耐加水分解性を測定し、その結果を表1に示した。

【0021】

【表1】

	ポリエステル(重量%)		クレゾールノボラック エポキシ樹脂 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	引張強度 (Kg/cm ²)	曲げ強度 (Kg/cm ²)	荷重たわみ 温度 (℃) 4.6Kg/cm ²	耐加水分解 性 (%)
	種類	配合量						
実施例1	PBT	99.7	0.3	43	1550	2110	223	58
実施例2	PBT	99.5	0.5	43	1550	2120	224	60
実施例3	PBT	98.5	1.5	43	1530	2100	224	63
実施例4	PBT	93.0	7.0	43	1510	1950	223	65
実施例5	PBT	85.0	15.0	43	1480	1930	221	66
実施例6	PBT	57.0	43.0	43	1450	1910	220	67
実施例7	PBT	98.5	1.5	5	810	1320	210	39
実施例8	PBT	98.5	1.5	150	1830	2610	224	52
実施例9	PET	98.5	1.5	43	1690	2700	253	48
実施例10	PET	93.0	7.0	43	1650	2680	252	45
実施例11	PET	98.5	1.5	100	1910	2970	253	51

【0022】比較例1～7

固有粘度 $[\eta]$ 0.8のポリブチレンテレフタレート、数平均分子量が約1600、エポキシ当量が218の線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量が875～975のビスフェノールA型エポキシ樹脂および繊維径13 μ m、繊維長3mmのガラス繊維を表2に示した割合で配合し、実施例1～8と同様にしてポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物を、実施例1～8と同様の方法で引張強度、曲げ強度、荷重たわみ温度および耐加水分解性を測定し、その結果を表2に示した。

【0023】比較例8～10

固有粘度 $[\eta]$ 0.8のポリエチレンテレフタレート、数平均分子量が約1600、エポキシ当量が875～975のビスフェノールA型エポキシ樹脂および繊維径13 μ m、繊維長3mmのガラス繊維を表2に示した割合で配合し、実施例1～8と同様にしてポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物を、実施例1～8と同様の方法で引張強度、曲げ強度、荷重たわみ温度および耐加水分解性を測定し、その結果を表2に示した。

【0024】

【表2】

	ポリエステル(重量%)		エポキシ樹脂(重量%)		ガラス繊維 (重量部)	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	荷重たわみ 温度(℃) 4.5kg/cm ²	耐加水分解 性(%)
	種類	配合量	クレゾールノボラック系	ビスフェノールA型					
比較例1	PBT	100	-	-	43	1300	1900	220	38
比較例2	PBT	100	-	-	5	720	1100	207	22
比較例3	PBT	100	-	-	150	1640	2430	224	43
比較例4	PBT	98.5	-	1.5	43	1360	1970	221	47
比較例5	PBT	100	-	-	2	650	830	72	19
比較例6	PBT	50	50	-	43	770	980	172	65
比較例7	PBT	98.5	1.5	-	2	630	800	69	41
比較例8	PET	100	-	-	43	1530	2500	251	32
比較例9	PET	100	-	-	100	1780	2850	253	39
比較例10	PET	98.5	-	1.5	43	1600	2690	252	44

【0025】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は、特定の線状高分子量クレゾールノボラックエポキシ樹脂および繊維状強化材を配合することによって、樹脂組成物の流動性の低下や熱安定性を損なうことなく、耐熱性、

機械的特性および耐加水分解性に優れた成形品を得ることのできるものであり、各種熱器具、電気・電子部品、自動車部品等の広い分野で使用できる成形材料用ポリエステル樹脂組成物を提供できるものである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 友彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
菱レイヨン株式会社豊橋事業所内